

Not a P.A.

PAT-NO: JP02001308477A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001308477 A

TITLE: SURFACE TREATED COPPER FOIL, ELECTROLYTIC
COPPER FOIL
WITH CARRIER FOIL AND METHOD OF PRODUCTION, AND
COPPER
CLAD LAMINATE PLATE

PUBN-DATE: November 2, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YAMAMOTO, TAKUYA	N/A
KATAOKA, TAKU	N/A
HIRASAWA, YUTAKA	N/A
TAKAHASHI, NAOTOMI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUI MINING & SMELTING CO LTD	N/A

APPL-NO: JP2000126393

APPL-DATE: April 26, 2000

INT-CL (IPC): H05K001/09, C25D005/10 , C25D005/34 , C25D007/06 ,
H05K003/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a surface treated copper foil and an electrolytic copper foil with carrier foil being employed in a copper clad laminate plate where a copper foil layer and a basic material resin layer can be bored simultaneously using a carbon dioxide gas laser.

SOLUTION: The surface treated copper foil has a nickel layer or a cobalt layer of a specified thickness provided on one side of a copper foil, and the electrolytic copper foil with carrier foil has a nickel layer or a cobalt layer of a specified thickness provided between a carrier foil and an electrolytic copper foil layer. When a copper clad laminate plate is produced using them, the copper foil layer and the basic material resin layer can be bored simultaneously using a carbon dioxide gas laser.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-228582

(P2000-228582A)

(43) 公開日 平成12年8月15日 (2000.8.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 5 K 3/46		H 0 5 K 3/46	N 4 E 0 6 8
B 2 3 K 26/00		B 2 3 K 26/00	H 5 E 3 1 7
	3 3 0		3 3 0 5 E 3 4 6
26/18		26/18	
H 0 5 K 3/00		H 0 5 K 3/00	N
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-29757

(22) 出願日 平成11年2月8日 (1999.2.8)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 岳 杜夫

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 三
菱瓦斯化学株式会社内

(72) 発明者 池口 信之

東京都葛飾区新堀6丁目1番1号 三菱瓦
斯化学株式会社東京工場内

(74) 代理人 100086128

弁理士 小林 正明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 信頼性に優れたスルーホールを有するプリント配線板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 銅張板に、高出力の炭酸ガスレーザーを直接照射して、小径の貫通孔をあけた後、孔内部の銅箔と表層銅箔との接続信頼性を上げる。

【解決手段】 少なくとも2層以上の銅の層を有する銅張板の銅箔の上に、酸化金属処理を施すか、金属化合物粉、カーボン粉、又は金属粉3～97vol%を含む、樹脂層或いはフィルムに塗布した総厚み30～200μmの樹脂層を配置し、直接20～60mJ/パルスより選ばれた高出力の炭酸ガスレーザーを照射して銅箔を加工除去し、貫通孔を形成した後、銅箔表裏表面及び発生したバリをエッチング除去し、孔内部を気相処理してから湿潤処理し、80%以上銅メッキにて孔を充填して得られる銅張板を用いてプリント配線板を作成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも2層以上の銅の層を有する多層板の銅箔表面に、孔あけ用補助材料として、少なくとも、融点900℃以上で、且つ結合エネルギー300kJ/mol以上の金属化合物粉、カーボン粉、又は金属粉の1種或いは2種以上の成分を3～97容積%含む樹脂組成物層を配置するか、又は銅箔表面を酸化金属処理した後、銅箔を炭酸ガスレーザーで除去できるに十分な20～60mJ/パルスから選ばれたエネルギーを用いて、炭酸ガスレーザーのパルス発振により、炭酸ガスレーザーを照射し、銅張板の銅箔を加工して貫通孔を形成し、次いで孔内部の銅箔表面に付着する樹脂層を除去した後、孔容積の80容積%以上を銅メッキで充填して得られる銅張板をプリント配線板に用いることを特徴とするスルーホール信頼性に優れたプリント配線板の製造方法。

【請求項2】 該孔部のメッキを行う前に薬液で表層の銅箔の一部を溶解して残存銅箔の厚さ3～7μmとすることを特徴とする請求項1記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項3】 該孔内部の銅箔表面に付着した樹脂層を除去するのに、まずプラズマ処理を行い、その後薬液処理を行うことを特徴とする請求項1又は2記載のプリント配線板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、少なくとも2層以上の銅の層を有する銅多層板の銅表面に、高出力の炭酸ガスレーザーを直接照射してスルーホール用貫通孔あけを行い、ついで孔内部の殆どを銅メッキして作成される銅張板を用いてプリント配線板を製造する方法に関する。本発明のより好適な態様は、貫通孔内部の銅箔表面に付着残存する樹脂層を除去してから、好適には表裏の銅箔を平面的にエッチング除去するとともに孔周囲のバリをも除去してから孔内部のほとんどを銅メッキして作成される銅張板を用いるプリント配線板の製造方法に関する。得られた両面、多層プリント配線板は、小径の孔を有する、高密度の小型プリント配線板として、新規な半導体プラスチックパッケージ用等への使用に好適である。

【0002】

【従来の技術】 従来、半導体プラスチックパッケージ等に用いられる高密度のプリント配線板は、スルーホール用の貫通孔をドリルであけていた。近年、ますますドリルの径は小径となり、孔径が0.15mm以下となっており、このような小径の孔をあける場合、ドリル径が細いため、孔あけ時にドリルが曲がる、折れる、加工速度が遅い等の欠点があり、生産性、信頼性等に問題のあるものであった。また上下の銅箔に、あらかじめネガフィルムを使用して所定の方法で同じ大きさの孔をあけておき、炭酸ガスレーザーで上下を貫通するスルーホールを形成しようとする、内層銅箔の位置ズレ、上下の孔の

位置ズレを生じ、接続不良、及び表裏のランドが形成できない等の欠点があった。更には、内層として銅箔がある場合、表層の銅箔をエッチング除去して低エネルギーで孔あけを行なっても、内層銅箔の孔あけができず、貫通孔が形成できなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、以上の問題点を解決した、両面銅張板、両面銅張多層板に小径のスルーホール用貫通孔を形成し、内層銅箔、表裏銅箔とメッキ銅との接合性を向上したプリント配線板の製造方法に関する。

【0004】

【発明が解決するための手段】 本発明は、少なくとも2層以上の銅の層を有する銅多層板の銅箔表面に、銅箔表面の加工用補助材料として、樹脂組成物の中に、融点900℃以上で、且つ結合エネルギーが300kJ/mol以上の金属化合物粉、カーボン粉、又は金属粉の1種或いは2種以上を3～97容積%を含む塗料、或いはこれをシート状としたものを、好適には、総厚み30～200μmの厚みで銅箔表面上に配置し、あるいは、銅箔表面の酸化金属処理を行い、ついで銅箔を炭酸ガスレーザーで除去できるに十分な20～60mJ/パルスから選ばれたエネルギーを用いて、炭酸ガスレーザーのパルス発振により、炭酸ガスレーザーを照射し、銅張板の銅箔を加工して貫通孔を形成し、次いで孔内部の銅箔表面に付着する樹脂層を除去した後、孔容積の80容積%以上を銅メッキで充填して得られる銅張板をプリント配線板に用いることを特徴とするスルーホール信頼性に優れたプリント配線板の製造方法を提供する。加工用補助材料の下に銅張板を数枚重ね、上から炭酸ガスレーザーで貫通孔あけ加工することも可能である。加工後、銅箔の表面は機械的研磨でバリをとることもできる。しかし、完全にバリを取るためには、銅箔の両表面を平面的にエッチングし、もとの銅箔の一部の厚さをエッチング除去して、孔部に張り出した銅箔バリもエッチング除去することが好ましい。上記エッチング方法により、孔周囲の両面の銅箔が残存したスルーホールメッキ用孔が形成される。また、上下の孔の銅箔位置がズレることなくランドが形成でき、スルーホールは上下曲がることもなく形成できる。薬液によるエッチング処理の採用により、銅箔が薄くなり、その後の金属メッキでメッキアップして得られた表裏銅箔の細線の回路形成において、ショートやパターン切れ等の不良の発生もなく、高密度のプリント配線板を作成することができる。この表裏銅箔のエッチングによる銅の薄層化の後、孔内部に露出した内層銅箔表面に付着する樹脂層を、好適には少なくとも気相処理して除去する。両面銅張板においても、表層の銅箔バリをエッチング処理して除去しない場合、銅面に付着する樹脂層を気相処理等で除去する。その後、孔内部を銅メッキで80容積%以上充填して表層の銅箔と孔内部の銅箔の接続を行うことによ

り、接続の極めて優れた孔が得られる。また、加工速度はドリルであける場合に比べて格段に速く、生産性も良好で、経済性にも優れているものが得られた。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明は、炭酸ガスレーザーを用いて、少なくとも2層以上の銅の層を有する多層板にスルーホール用貫通孔等、特に小径の孔をあける方法に関する。孔あけ加工された多層プリント配線板は、主に半導体チップの搭載用として使用される。多層板の炭酸ガスレーザーによる孔あけにおいて、レーザーを照射する面に、酸化金属処理を施すか、融点900℃で、且つ結合エネルギー300kJ/mol以上の酸化金属粉、カーボン、又は金属粉と水溶性樹脂とを混合した塗料を、塗布して塗膜とするか、熱可塑性フィルムの片面に、総厚み30~200μmとなるように付着させて得られる孔あけ用補助シートを配置し、好適には銅箔面に接着させて、その上から炭酸ガスレーザーを直接銅箔表面に照射し、銅箔を加工除去することによる、スルーホール用貫通孔形成の方法に関する。

【0006】本発明で使用する銅張板は、少なくとも2層以上の銅の層が存在する両面銅張板、多層板であり、絶縁層としては基材補強されたもの、フィルム基材のもの、補強基材の無い樹脂単独のもの等のいずれでもよい。

【0007】本発明のレーザー孔あけ用補助シートは、そのままでも使用可能である。しかし孔あけ時に銅張板の上に置いて、できるだけ銅箔表面に密着させることが、孔の形状を良好にするために好ましい。一般には、シートを銅張板の上にテープ等で貼り付ける等の方法で固定、密着して使用する。しかしより完全に密着するためには、得られたシートを、銅張板の表面に、樹脂付着した面を向け、加熱、加圧下に樹脂を溶融接着するか、或いは樹脂表層面3μm以下を水分で事前に湿らした後、室温にて加圧下に接着させることにより、銅箔表面との密着性が良好となり、孔形状の良好なものが得られる。樹脂組成物として、水溶性樹脂が好ましいが、水溶性でない、有機溶剤に溶解可能な樹脂組成物も使用可能である。しかしながら、炭酸ガスレーザー照射で、孔周辺に樹脂が付着することがある。この場合樹脂の除去が必要であり、樹脂の除去には水ではなく有機溶剤を必要とするため、加工上煩雑であり、又、後工程の汚染等の問題点も生じるため、好ましくない。

【0008】本発明で銅張板に使用される基材としては、一般に公知の、有機、無機の織布、不織布が使用できる。具体的には、無機の繊維としては、E、S、D、Mガラス等の繊維等が挙げらる。又、有機繊維としては、全芳香族ポリアミド、液晶ポリエステル等の繊維等が挙げられる。これらは、混抄でも良い。

【0009】本発明で使用される熱硬化性樹脂組成物の樹脂としては、一般に公知の熱硬化性樹脂が使用され

る。具体的には、エポキシ樹脂、多官能性シアン酸エステル樹脂、多官能性マレイミドシアン酸エステル樹脂、多官能性マレイミド樹脂、不飽和基含有ポリフェニレンエーテル樹脂等が挙げられ、1種或いは2種類以上が組み合わせて使用される。出力の高い炭酸ガスレーザー照射による加工でのスルーホール形状の点からは、ガラス転移温度が150℃以上の熱硬化性樹脂組成物が好ましく、耐湿性、耐マイグレーション性、吸湿後の電気的特性等の点から多官能性シアン酸エステル樹脂組成物が好適である。

【0010】本発明の好適な熱硬化性樹脂分である多官能性シアン酸エステル化合物とは、分子内に2個以上のシアナト基を有する化合物である。具体的に例示すると、1,3-又は1,4-ジシアナトベンゼン、1,3,5-トリシアナトベンゼン、1,3-, 1,4-, 1,6-, 1,8-, 2,6-又は2,7-ジシアナトナフタレン、1,3,6-トリシアナトナフタレン、4,4'-ジシアナトビフェニル、ビス(4'-ジシアナトフェニル)メタン、2,2'-ビス(4'-シアナトフェニル)プロパン、2,2'-ビス(3,5'-ジプロモ-4'-シアナトフェニル)プロパン、ビス(4'-シアナトフェニル)エーテル、ビス(4'-シアナトフェニル)チオエーテル、ビス(4'-シアナトフェニル)スルホン、トリス(4'-シアナトフェニル)ホスファイト、トリス(4'-シアナトフェニル)ホスフェート、およびノボラックとハロゲン化シアンとの反応により得られるシアネート類などである。

【0011】これらのほかに特公昭41-1928、同43-18468、同44-4791、同45-11712、同46-41112、同47-26853及び特開昭51-63149号公報等に記載の多官能性シアン酸エステル化合物類も用いられ得る。また、これら多官能性シアン酸エステル化合物のシアナト基の三量化によって形成されるトリアジン環を有する分子量400~6,000のアプレポリマーが使用される。このアプレポリマーは、上記の多官能性シアン酸エステルモノマーを、例えば鉍酸、ルイス酸等の酸類;ナトリウムアルコラート等、第三級アミン類等の塩基;炭酸ナトリウム等の塩類等を触媒として重合させることにより得られる。このアプレポリマー中には一部未反応のモノマーも含まれており、モノマーとアプレポリマーとの混合物の形態をしており、このような原料は本発明の用途に好適に使用される。一般には可溶な有機溶剤に溶解させて使用する。

【0012】エポキシ樹脂としては、一般に公知のものが使用できる。具体的には、液状或いは固形のビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂;ブタジエン、ペンタジエン、ビニルシクロヘキセン、ジシクロペンチルエーテル等の二重結合をエポキシ化したポリエポキシ化合物類;ポリオール、水酸基含有シリコン樹脂類とエポハロヒドリンとの反応によって得られるポリグリシジル化合物類等が挙げられる。これらは1種或い

は2種類以上が組み合わせて使用され得る。

【0013】ポリイミド樹脂としては、一般に公知のものが使用され得る。具体的には、多官能性マレイミド類とポリアミン類との反応物、特公昭57-005406に記載の末端三重結合のポリイミド類が挙げられる。

【0014】これらの熱硬化性樹脂は、単独でも使用されるが、特性のバランスを考え、適宜組み合わせて使用するのが良い。

【0015】本発明の熱硬化性樹脂組成物には、組成物本来の特性が損なわれない範囲で、所望に応じて種々の添加物を配合することができる。これらの添加物としては、不飽和ポリエステル等の重合性二重結合含有モノマー類及びそのアレポリマー類；ポリブタジエン、エポキシ化ブタジエン、マレイン化ブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロプレン、ブタジエン-スチレン共重合体、ポリイソプレン、ブチルゴム、フッ素ゴム、天然ゴム等の低分子量液状～高分子量のelasticなゴム類；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ-4-メチルペンテン、ポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂、MBS樹脂、スチレン-イソプレンゴム、ポリエチレン-プロピレン共重合体、4-フッ化エチレン-6-フッ化エチレン共重合体類；ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエステル、ポリフェニレンサルファイド等の高分子量アレポリマー若しくはオリゴマー；ポリウレタン等が例示され、適宜使用される。また、その他、公知の有機の充填剤、染料、顔料、増粘剤、滑剤、消泡剤、分散剤、レベリング剤、光増感剤、難燃剤、光沢剤、重合禁止剤、チキソ性付与剤等の各種添加剤が、所望に応じて適宜組み合わせて用いられる。必要により、反応基を有する化合物は硬化剤、触媒が適宜配合される。

【0016】本発明の熱硬化性樹脂組成物は、それ自体は加熱により硬化するが硬化速度が遅く、作業性、経済性等に劣るため使用した熱硬化性樹脂に対して公知の熱硬化触媒を用い得る。使用量は、熱硬化性樹脂100重量部に対して0.005～10重量部、好ましくは0.01～5重量部である。

【0017】本発明で使用する補助材料の中の、融点90℃以上で、且つ、結合エネルギー300kJ/mol以上の金属化合物としては、一般に公知のものが使用できる。具体的には、酸化物としては、酸化チタン等のチタニア類、酸化マグネシウム等のマグネシア類、酸化鉄等の鉄酸化物、酸化ニッケル等のニッケル酸化物、二酸化マンガ、酸化亜鉛等の亜鉛酸化物、二酸化珪素、酸化アルミニウム、希土類酸化物、酸化コバルト等のコバルト酸化物、酸化錫等のスズ酸化物、酸化タングステン等のタングステン酸化物、等が挙げられる。非酸化物としては、炭化珪素、炭化タングステン、窒化硼素、窒化珪素、窒化チタン、窒化アルミニウム、硫酸バリウム、希土類酸硫化物等、一般に公知のものが挙げられる。その

他、カーボンも使用できる。更に、その酸化金属粉の混合物である各種ガラス類が挙げられる。又、カーボン粉が挙げられ、更に銀、アルミニウム、ビスマス、コバルト、銅、鉄、マグネシウム、マンガン、モリブデン、ニッケル、パラジウム、アンチモン、ケイ素、錫、チタン、バナジウム、タングステン、亜鉛等の単体、或いはそれらの合金の金属粉が使用される。これらは一種或いは二種以上が組み合わせて使用される。平均粒子径は、特に限定しないが、1μm以下が好ましい。

【0018】炭酸ガスレーザーの照射で分子が解離するか、溶融して飛散するために、金属が孔壁等に付着して、半導体チップ、孔壁密着性等に悪影響を及ぼさないようなものが好ましい。Na, K, Clイオン等は、特に半導体の信頼性に悪影響を及ぼすため、これらの成分を含むものは好適でない。配合量は、3～97容積%、好適には5～95容積%が使用され、好適には水溶性樹脂に配合され、均一に分散される。

【0019】補助材料の水溶性樹脂としては、特に制限はしないが、混練して銅箔表面に塗布、乾燥した場合、或いはシート状とした場合、剥離欠落しないものを選択する。例えばポリビニルアルコール、ポリエステル、ポリエーテル、澱粉等、一般に公知のものが使用される。

【0020】金属化合物粉、カーボン粉又は金属粉と樹脂からなる組成物を作成する方法は、特に限定しないが、ニーダー等で無溶剤にて高温で練り、熱可塑性フィルム上にシート状に押し出して付着する方法、水に水溶性樹脂を溶解させ、これに上記粉体を加え、均一に攪拌混合して、これを用い、塗料として熱可塑性フィルム上に塗布、乾燥して膜を形成する方法等、一般に公知の方法が使用できる。厚みは、特に限定はしないが、一般には総厚み30～200μmで使用する。

【0021】それ以外に銅箔表面に酸化金属処理を施してから同様に孔あけすることが可能であるが、孔形状等の点からも上記補助材料を使用する方が好ましい。銅箔面に加熱、加圧下に積層する場合、塗布樹脂層を銅箔面に向け、ロールにて、温度は一般に40～150℃、好ましくは60～120℃で、線圧は、好ましくは1～10kgの圧力でラミネートし、樹脂層を溶融させて銅箔面と密着させる。温度の選択は使用する水溶性樹脂の融点で異なり、又、線圧、ラミネート速度によっても異なるが、一般には、水溶性樹脂の融点より5～20℃高い温度で積層する。又、室温で密着させる場合、塗布樹脂層表面3μm以下を、積層前に水分で湿らせて、水溶性樹脂を少し溶解させ、同様の圧力で積層する。水分で湿らせる方法は特に限定しないが、例えばロールで水分を塗膜樹脂面に連続的に塗布するようにし、その後、連続して銅張積層板の表面に積層する方法、水分をスプレー式に連続して塗膜表面に吹き付け、その後、連続して銅張積層板の表面に積層する方法等が使用し得る。

【0022】基材補強多層板は、まず上記補強基材に熱

硬化性樹脂組成物を含浸、乾燥させてBステージとし、アリアレグを作成する。次に、このアリアレグを所定枚数重ね、少なくとも片面に銅箔を配置して、加熱、加圧下に積層成形し、銅張積層板とする。内外層の銅箔の厚みは、好適には5~18 μ mである。

【0023】多層板は、基材補強した銅張積層板に回路を形成し、銅箔表面処理後、少なくとも片面に、Bステージの基材補強アリアレグ、或いは基材補強していない樹脂シート、樹脂付き銅箔、塗料塗布による樹脂層等を配置し、必要により、その外側に銅箔を置き、加熱、加圧、好ましくは真空中に積層成形した銅張多層板を使用する。

【0024】銅張積層板或いは多層板の、炭酸ガスレーザーを照射する面の、少なくとも孔形成位置の銅箔表面に、融点900℃以上で、且つ結合エネルギー300kJ/molの金属化合物粉3~97容積%、好ましくは5~95容積%含む樹脂組成物を、熱可塑性フィルム上に総厚み30~200 μ mとなるように付着させる。これを何も処理していない銅箔面に、テープ等で固定して密着させる、加熱、加圧下にラミネートして貼り付けて密着させる、或いは水溶性樹脂組成物表面に水分を含ませ、室温で加圧下にラミネートして水溶性樹脂表面を溶解させて貼り付けて密着させる等の方法で配置する。この上から、目的とする径まで絞った、20~60mJ/パルスから選ばれた高出力のエネルギーの炭酸ガスレーザー光を直接照射することにより、銅箔を加工して孔あけを行う。

【0025】炭酸ガスレーザーを、出力20~60mJ/パルス照射して孔を形成した場合、孔周辺はバリが発生する。これは、本発明では問題でなく、そのまま銅メッキを行なって孔内部の80容積%以上を銅メッキし、同時に表面もメッキして表裏層及び内層銅箔を接続させることも可能である。好ましくは、加工によって生じた孔内部銅箔表面に残存する樹脂層を除去した後、銅メッキによって孔内部を80容積%以上銅メッキで充填すると接続信頼性がより良好となる。また、非常に高密度の回路を形成するためには、表層の銅箔を薄くする必要があり、好適な方法としては、炭酸ガスレーザー照射後、銅箔の両表面を平面的に機械的、或いは薬液でエッチングし、もとの金属箔の一部の厚さを除去すると共に、同時にバリも除去する。得られた銅箔は細密パターン形成に適しており、高密度のプリント配線板に適した孔周囲の銅箔が残存したスルーホールメッキ用貫通孔を形成できる。この場合、機械研磨よりはエッチングの方が、孔部のバリ除去、研磨による寸法変化等の点から好適である。

【0026】本発明の孔部に発生した銅のバリをエッチング除去する方法としては、特に限定しないが、例えば、特開平02-22887、同02-22896、同02-25089、同02-25090、同02-59337、同02-60189、同02-166789、同03-25995、同03-60183、同03-94491、同04-199592、同04-263488号公報で開示された、薬品で金属表面を溶解除去す

る方法(SUEP法と呼ぶ)がある。エッチング速度は、一般には0.02~1.5 μ m/秒で行う。

【0027】炭酸ガスレーザーは、赤外線波長域にある9.3~10.6 μ mの波長が一般に使用される。出力は20~60mJ/パルス、好適には22~55mJ/パルスにて銅箔を加工し、孔をあける。

【0028】貫通孔をあける場合、最初から最後まで20~60mJ/パルスから選ばれるエネルギーを照射するのが良い。表層と裏面の銅箔を除去する場合、より高いエネルギーを選ぶと、照射ショット数が少なくてすみ、効率が良い。中間の樹脂層を加工する場合、必ずしも高出力が必要ではなく、基材及び樹脂により適宜選択できる。例えば出力5~35mJ/パルスから選ぶことも可能である。もちろん、最後まで高出力で加工することもできる。孔内部に内層銅箔がある場合、ない場合で加工条件を変化させることが可能である。

【0029】加工された孔内部の表層銅箔の樹脂が接着していた面には1~2 μ mの樹脂層が残存する場合が殆どである。この樹脂層を除去することにより、銅メッキと内外層の銅との接続信頼性が向上する。樹脂層を除去するためには、デスミア処理等の一般に公知の処理が可能であるが、液が小径の孔内部に到達しない場合、内層の銅箔表面に残存する樹脂層の除去残が発生し、銅メッキとの接続不良になる場合がある。従って、より好適には、まず気相で孔内部を処理して樹脂の残存層を完全に除去し、次いで孔内部を、好ましくは超音波を併用して湿潤処理する。気相処理としては一般に公知の処理が使用可能である。例えばプラズマ処理、低圧紫外線処理等が挙げられる。プラズマは、高周波電源により分子を部分的に励起し、電離させた低温プラズマを用いる。これには、イオンの衝撃を利用した高速の処理、ラジカル種による穏やかな処理がある。処理ガスとして、反応性ガス、不活性ガスが使用される。反応性ガスとしては、主に酸素が使用され、化学的に表面処理をする。不活性ガスとしては、主にアルゴンガスを使用する。このアルゴンガス等を使用し、物理的な表面処理を行う。物理的な処理は、イオンの衝撃を利用して表面をクリーニングする。低紫外線は、波長が短い領域の紫外線であり、波長として、184.9nm、253.7nmがピークの短波長域の波長を照射し、樹脂層を分解除去する。その後、樹脂表面が疎水化される場合が多いため、特に小径孔の場合、超音波を併用して湿潤処理を行い、その後銅メッキを行うことが好ましい。湿潤処理としては、特に限定しないが、例えば過マンガン酸カリ水溶液、ソフトエッチング用水溶液等によるものが挙げられる。

【0030】孔内部は、必ずしも銅メッキで80%以上充填しなくても電気的導通はとれる。しかし、内層銅箔への付着性にバラツキが見られ、信頼性に劣る。銅メッキとしては、一般に公知の銅メッキ方法を採用できる。しかしながら、メッキ時間、作業性等を考慮すると、孔充

填に適したパルスメッキ用添加剤(日本リロナル<株>製)を用いた工法が特に好適である。

【0031】

【実施例】以下に実施例、比較例で本発明を具体的に説明する。尚、特に断らない限り、『部』は重量部を表す。

実施例1

2,2-ビス(4-シアナトフェニル)アロパン900部、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン100部を150℃に熔融させ、攪拌しながら4時間反応させ、プレポリマーを得た。これをメチルエチルケトンとジメチルホルムアミドの混合溶剤に溶解した。これにビスフェノールA型エポキシ樹脂(商品名:エピコート1001、油化シェルエポキシ<株>製)400部、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(商品名:ESC-N-220F、住友化学工業<株>製)600部を加え、均一に溶解混合した。更に触媒としてオクチル酸亜鉛0.4部を加え、溶解混合し、これに無機充填剤(商品名:焼成タルクBST-#200、日本タルク<株>製)500部、及び黒色顔料8部を加え、均一攪拌混合してワニスAを得た。このワニスを厚さ100 μ mのガラス織布に含浸し150℃で乾燥して、ゲル化時間(at170℃)120秒、ガラス布の含有量が56重量%のアリアレグBを作成した。また、ガラス含有量44重量%のアリアレグCを作成した。厚さ12 μ mの電解銅箔を、上記アリアレグB 2枚の上下に配置し、200℃、20kgf/cm²、30mmHg以下の真空中で2時間積層成形し、絶縁層厚み200 μ mの両面銅張積層板Dを得た。これの上下に回路を形成し、銅箔表面に黒色酸化銅処理を施した。この両面銅張積層板の上下に上記アリアレグCを各1枚配置し、その外側に12 μ mの電解銅箔を置き、同様に積層成形して多層板を得た。一方、酸化銅粉(平均粒子径:0.6 μ m)800部に、ポリビニルアルコール粉体を水に溶解したワニスに加え、均一に攪拌混合した。これを厚さ50 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム片面上に、厚さ20 μ mとなるように塗布し、110℃で30分間乾燥して、金属化合物含有量40容積%の補助材料Eを形成した。上記多層板の上に、補助材料Eを樹脂面が銅箔側を向くように配置し、セロテープで固定してから、直接炭酸ガスレーザーで、出力40mJ/パルスでまず1ショット、次に出力を28mJ/パルスにして7ショット、最後に40mJ/パルスにて1ショット照射して、孔径100 μ mの孔を50mm角内に900個を1ブロックとして合計70ブロックのスルーホール用貫通孔をあけた。SUEP処理にて孔周辺の銅箔のバリを除去するとともに、表面の銅箔も厚さ4 μ mまで溶解した。これをプラズマ装置の中に入れ、酸素気流中で10分、アルゴン気流中で5分処理した後、過マンガン酸カリ水溶液を用い超音波中で湿潤処理した。ついで、この板にパルス電解銅メッキ(日本リロナル<株>)法にて銅メッキを行い、貫通孔の95容積%以上にメッキを付着させた。この表面を研磨し、表裏に、既存の方法にて回路(ライン/スペース=100/100 μ

m)、ソルダーボール用ランド等を形成し、少なくとも半導体チップ部、ボンディング用パッド部、ハンダボールパッド部を除いてメッキレジストで被覆し、ニッケル、金メッキを施し、プリント配線板を作成した。このプリント配線板の評価結果を表1に示す。

【0032】実施例2

融点58℃の水溶性ポリエステル樹脂を水に溶解した樹脂水溶液の中に、金属化合物粉(SiO₂57wt%、MgO 43wt%、平均粒子径:0.4 μ m)を加え、均一に攪拌混合した後、これを25 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムに、厚さ40 μ mとなるように塗布し、110℃で25分間乾燥し、金属化合物含有量70容積%のフィルム状補助材料Fを作成した。一方、実施例1のアリアレグBを1枚使用し、このアリアレグBの上下に7 μ mの電解銅箔を置き、同様に積層成形し、両面銅張積層板を得た。この上に上記孔あけ補助材料Fを配置して、70℃のロールにて、線圧15kgfでラミネートし、密着性の良好な塗膜を形成した。この上から、炭酸ガスレーザーの出力40mJ/パルスにて3ショット照射して貫通孔をあけた。表層の補助シートを剥離し、SUEP処理を行わずに、プラズマ装置の中に入れ、酸素気流中で10分、更にアルゴン気流中で5分処理を行い、その後過マンガン酸カリ水溶液にて超音波併用で湿潤処理を行なって、同様にパルス銅メッキを行い、貫通孔内部を95容積%以上銅メッキで充填し、表面を機械研磨し、実施例1と同様に加工してプリント配線板を作成した。評価結果を表1に示す。

【0033】比較例1

実施例2の銅張板を用い、表面に補助材料を使用せず、炭酸ガスレーザーで同様に孔あけを行なったが、孔はあかなかった。

【0034】比較例2

実施例1の多層板を用い、表裏面の銅箔を孔径100 μ mでエッチング除去し、炭酸ガスレーザーのエネルギー15mJ/パルスにて同様のショット数で孔あけを行なったが、ガラス繊維の毛羽が孔壁に見られ、且つ内層の銅箔は貫通できず、スルーホール用貫通孔は形成できなかった。

【0035】比較例3

エポキシ樹脂(商品名:エピコート5045)2,000部、ジシアンジアミド70部、2-エチルイミダゾール2部をメチルエチルケトンとジメチルホルムアミドの混合溶剤に溶解し、更に実施例1の絶縁性無機充填剤を800部加え、攪拌混合して均一分散してワニスを得た。これを厚さ100 μ mのガラス織布に含浸、乾燥して、ゲル化時間140秒(at170℃)、ガラス含有量55重量%のアリアレグG、ゲル化時間180秒、ガラス含有量43重量%のアリアレグHを得た。このアリアレグGを1枚使用し、両面に12 μ mの電解銅箔を置き、190℃、20kgf/cm²、30mmHg以下の真空中で2時間積層成形して両面銅張積層板Iを得た。この積層板Iの上に実施例1の孔あけ補助材料Eを置き、同様に孔あけして貫通孔を形成した。SUEP処理を行わず、また気相

処理も行わずに通常の銅メッキを20 μ m施した。評価結果を表1に示す。

【0036】比較例4

実施例1の多層板を用い、ドリル径200 μ mのメカニカルドリルにて、回転数10万rpm、送り速度1m/minにて同様に300 μ m間隔で貫通孔をあけた。SUEP処理を行わず、気相処理も行わずに、デスミア処理を1回施し、その後、通常の方法で銅メッキを20 μ m行い、プリント配線板を作成した。評価結果を表1に示す。

【0037】比較例5

実施例1で製造したのと同じ両面銅張板Dを用い、内層のスルーホールとなる箇所の銅箔を孔径100 μ mとなるように上下銅箔をエッチング除去した。銅箔に回路を形成した後、銅箔表面を黒色酸化銅処理し、その両外側にプ*

*リブレグCを置き、その両外側に12 μ mの電解銅箔を配置し、実施例1と同様に積層成形して4層板を作成した。この多層板を用い、貫通孔を形成する表面の位置に孔径100 μ mの孔を900個、銅箔をエッチングしてあけた。同様に裏面にも同じ位置に孔径100 μ mの孔を900個あけた〔図4(1)〕。1パターン900個を70ブロック、合計63,000の孔を、表面から炭酸ガスレーザーで、出力15mJ/パルスにて10ショットかけ、スルーホール用貫通孔をあけた〔図4、(2)〕。後は比較例4と同様にして、SUEP処理を行わずに、デスミア処理を1回施し、銅メッキを20 μ m施し〔図4、(3)〕、表裏に回路を形成し、同様にプリント配線板を作成した。評価結果を表1に示す。

【0038】

表1

項 目	実 施 例					比 較 例				
	1	2	3	4	5					
表裏孔位置のズレ (μ m)	0	0	0	0	25					
内層との孔位置のズレ (μ m)	0	—	—	0	35					
パターン切れ及び ショート (個)	0/200	0/200	14/200	15/200	17/100					
ランド周辺銅箔欠落	無し	無し	無し	無し	有り					
ガラス転移温度 ($^{\circ}$ C)	235	233	139	235	235					
スルーホール・ヒート サイクル試験 (%)										
100 サイクル	1.1	1.3	3.7	1.0	2.9					
300 サイクル	1.2	1.4	37.5	1.2	4.5					
500 サイクル	1.3	1.4	>50	1.4	26.9					
孔あけ加工時間 (分)	27	10	—	630	—					
耐マイグレーション性 (Ω)										
常態	4x10 ¹³	—	6x10 ¹³	5x10 ¹³	—					
200hrs.	5x10 ¹²	—	<10 ⁸	<10 ⁸						
500hrs.	5x10 ¹¹	—								
700hrs.	3x10 ¹¹									
1000hrs.	1x10 ¹¹									

【0039】<測定方法>

1)表裏孔位置のズレ及び孔あけ時間

ワークサイズ250mm角内に、孔径100 μ mの孔を900孔/ブロックとして70ブロック(孔計63,000孔)作成した。炭酸ガスレーザー及びメカニカルドリルで孔あけを行ない、1枚の銅張板に63,000孔をあけるに要した時間、及び表裏と内層銅箔のズレの最大値を示した。

2)回路パターン切れ、及びショート

※実施例、比較例で、孔のあいていない板を同様に作成し、ライン/スペース=100/100 μ mの楕形パターンを作成した後、拡大鏡でエッチング後の200パターンを目視にて観察し、パターン切れ、及びショートしているパターンの合計を分子に示した。

3)ガラス転移温度

DMA法にて測定した。

※50 4)スルーホール・ヒートサイクル試験

各スルーホール孔にランド径250 μ mを作成し、900孔を表裏交互につなぎ、1サイクルが、260℃・ハンダ・浸せき30秒→室温・5分 で、500サイクルまで実施し、抵抗値の変化率の最大値を示した。

5)ランド周辺銅箔切れ

孔周辺に径150 μ mのランドを形成した時の、ランド部分の銅箔欠けを観察した。

6)耐マイグレーション性

孔壁間150 μ m、孔径100 μ mのスルーホールをそれぞれ独立して1個ずつつなぎ、これを平行に500個つないで、100セット作成し、85℃、85%RH、50VDCにて所定時間処理後に、取り出し、スルーホール間の絶縁抵抗値を測定した。ドリル孔あけは孔径200 μ mとした。

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、少なくとも2層以上の銅の層を有する銅張板の銅表面に直接、20~60mJ/パルスから選ばれた高出力のエネルギーの炭酸ガスレーザーを照射して銅箔を孔あけする際に、炭酸ガスレーザーが照射される銅張板の銅箔表面に、酸化金属処理を施すか、孔あけ補助材料として、少なくとも、融点900℃で、且つ結合エネルギー300kJ/mol以上の金属化合物粉、カーボン粉、又は金属粉を3~97容積%含む樹脂組成物よりなる、総厚み30~200 μ mの樹脂皮膜或いは熱可塑性フィルム片面に樹脂層を付着させたシートを配置し、好適には銅箔面と接着させ、この上から炭酸ガスレーザーを直接照射して貫通孔あけを行ない、その後孔内部を気相処理して銅箔表面に付着する樹脂層を除去してから湿潤処理し、その後孔内部の80容積%以上を銅メッキで充填することにより、表層銅箔と孔内部銅箔との接続信頼性に優れたプリント配線板の製造方法が提供される。本発明の製造方法によれば、銅張板の表裏の孔位置のズレがないスルーホール用貫通孔が得られ、メカニカルドリルで孔あけするのに比べて数10倍の加工速度でスルーホールを形成可能であり、生産性も大幅に改善される。さらには、気相処理前に銅箔の両表面を平面的にエッチングし、もとの銅箔の一部の厚さをエッチング除去することにより、同時に孔部に発生した銅箔のバリを

エッチング除去できる製造方法が提供される。これにより、その後の銅メッキでメッキアップして得られた表裏銅箔の回路形成においても、銅箔が薄層化されることによりショートやパターン切れ等の不良発生もなく高密度のかつ信頼性に優れたプリント配線板が提供される。又、得られたスルーホール壁間の距離が短い場合、ドリルで孔あけしたものに比べて耐マイグレーション性に優れたものが得られる。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】実施例1の多層板の炭酸ガスレーザーによるスルーホール用貫通孔あけ(2)、SUEPによるバリ除去(3)及びバルス銅メッキ(4)の工程図である。

【図2】実施例2の両面銅張板の炭酸ガスレーザーによる貫通孔の孔あけ(2)、及び銅メッキ(3)の工程図である。

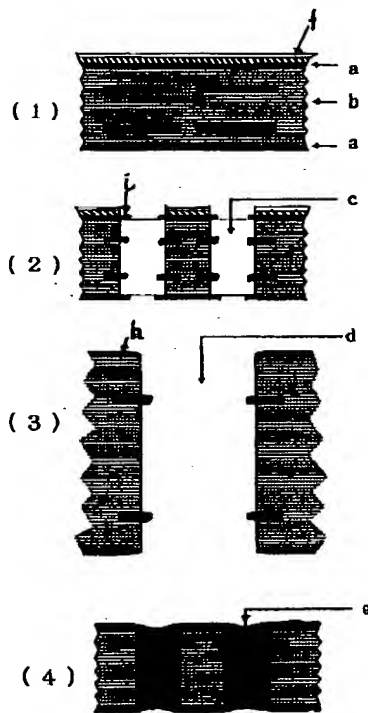
【図3】比較例3の両面銅張板の炭酸ガスレーザーによる貫通孔あけ(2)及び通常の銅メッキ(3)の工程図である(SUEP無し)。

20 【図4】比較例5の多層板の炭酸ガスレーザーによる孔あけ(2)及び銅メッキ(3)の工程図である(SUEP無し)。

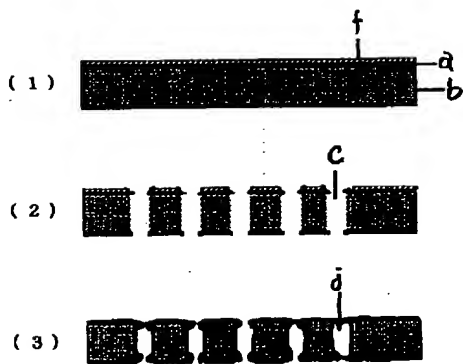
【符号の説明】

- a 銅箔
- b ガラス布基材熱硬化性樹脂層
- c 炭酸ガスレーザーによるスルーホール貫通孔あけ部
- d SUEP処理された貫通孔
- e 貫通孔部に充填された銅メッキ
- f 孔あけ補助材料E
- 30 g 孔あけ補助材料F
- h SUEPでエッチングされた銅箔
- i 発生した表面銅箔のバリ
- j SUEP処理を行わずに通常銅メッキされたスルーホール
- k 表裏銅箔位置ズレが発生した貫通孔部に通常の銅メッキ方法でメッキされた孔部
- l 位置ズレした内層銅箔

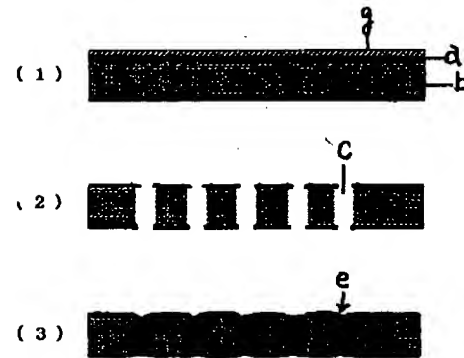
【図1】



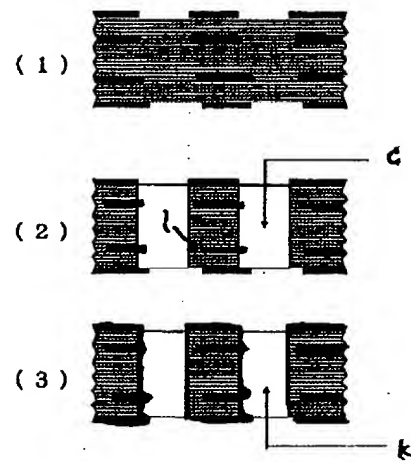
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H05K 3/40

// B23K 101:38

識別記号

F I

H05K 3/40

テーマコード(参考)

K

(72)発明者 田中 泰夫

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦
斯化学株式会社東京工場内

Fターム(参考) 4E068 AF00 AJ01 AJ04 CA01 DA11
5E317 AA24 BB12 CC25 CC33 CD27
CD32
5E346 AA42 CC32 DD24 EE13 FF07
FF14 GG15 HH07